PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/02597
C09D 4/06, C09K 19/38, C09D 11/10, C08F 20/28	A3	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Februar 1996 (01.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04576

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1995 (21.11.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 41 651.2 23. November 1994 (23.11.94) DE
195 32 419.6 1. September 1995 (01.09.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BECK, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 1, D-68528 Ladenburg (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Strasse 97 D, D-48163 Münster (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). SIERAKOWSKI, Claudia [DE/DE]; Ederstrasse 3 c/o Eckwert, D-35390 Gießen (DE). GREIF, Norbert [DE/DE]; Im Woogtal 3, D-67273 Bobenheim (DE). OSTERTAG, Werner [DE/DE]; Oberer Bergelweg 2, D-67269 Grünstadt (DE). ZIRNSTEIN, Michael [DE/DE]; Ruhweg 13, D-69198 Schriesheim (DE). LEYRER, Reinhold [DE/DE]; Menzelstrasse 4, D-67061 Ludwigshafen (DE). JAHNS, Ekkehard [DE/DE]; Wintergasse 19/2, D-69469 Weinheim (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, CZ, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen Frist auf Antrag des Anmelders.
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 23. Mai 1996 (23.05.96)

(54) Title: PROCESS FOR COATING AND PRINTING SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN UND BEDRUCKEN VON SUBSTRATEN

(57) Abstract

The process for coating or printing substrates with a coating or printing agent is characterized by the application to the substrate of a polymerizable substance containing liquid crystal, polymerizable monomers which for coating carry at least two polymerizable groups and for printing carry at least one polymerizable group, followed by polymerization, wherein the coating or printing agent contains a_1) a chiral liquid crystal monomer and b) a polymer binder and/or monomer compounds that can be converted into the polymer binder by polymerization or, in the case of dispersion coatings and printing inks, a dispersing aid d), or the coating or printing agent contains a_2) an achiral liquid crystal monomer, b) a polymer binder and/or monomer compounds that can be converted into the polymer binder by polymerization or, in the case of dispersion coatings and printing inks, a dispersing aid d), and c) a chiral compound that is not a liquid crystal.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Substraten mit einem Beschichtungs- bzw. einem Bedruckungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare Masse, die flüssigkristalline, polymerisierbare Monomere enthält, welche zum Beschichten mindestens zwei polymerisierbare Gruppen und zum Bedrucken mindestens eine polymerisierbare Gruppe tragen, auf das Substrat aufbringt und daß man anschließend die Polymerisation vornimmt, wobei das Beschichtungsmittel bzw. das Bedruckungsmittel a_1) ein chirales flüssigkristallines Monomeres und b) ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in das polymere Bindemittel überführt werden können oder, im Falle von Dispersionsbeschichtungen und Druckfarben, ein Dispergierhilfsmittel d) enthält, oder das Beschichtungsmittel bzw. das Bedruckungsmittel a_2) ein achirales flüssigkristallines Monomeres, b) ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in das polymere Bindemittel überführt werden können oder, im Falle von Dispersionsbeschichtungen und Druckfarben, ein Dispergierhilfsmittel d) und c) eine nicht flüssigkristalline chirale Verbindung enthält.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公表特許公報（Ａ）　(11)特許出願公表番号

特表平10－508882

(43)公表日　平成10年(1998)９月２日

(51)Int.Cl.⁶	識別記号	ＦＩ
Ｃ０９Ｄ　4/00		Ｃ０９Ｄ　4/00
5/29		5/29
11/02		11/02
Ｃ０９Ｋ　19/38		Ｃ０９Ｋ　19/38

審査請求　未請求　予備審査請求　有　（全 46 頁）

(21)出願番号　特願平8－504724
(86)(22)出願日　平成７年(1995)11月21日
(85)翻訳文提出日　平成９年(1997)５月21日
(86)国際出願番号　ＰＣＴ／ＥＰ９５／０４５７６
(87)国際公開番号　ＷＯ９６／０２５９７
(87)国際公開日　平成８年(1996)２月１日
(31)優先権主張番号　Ｐ４４４１６５１．２
(32)優先日　1994年11月23日
(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）
(31)優先権主張番号　１９５３２４１９．６
(32)優先日　1995年９月１日
(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）

(71)出願人　ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　Ｄ－67056　ルートヴィッヒスハーフェン（番地なし）
(72)発明者　エーリッヒ　ベック
ドイツ連邦共和国　Ｄ－68528　ラーデンブルク　シラーシュトラーセ　1
(72)発明者　フランク　マイアー
ドイツ連邦共和国　Ｄ－67063　ルートヴィッヒスハーフェン　カールシュトラーセ　13
(74)代理人　弁理士　矢野　敏雄　（外３名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　支持体を被覆及び印刷する方法

(57)【要約】
被覆のために、少なくとも２個の重合可能な基を有する、及び印刷のために、少なくとも１個の重合可能な基を有する、液晶性の重合可能なモノマーを含有する重合可能な材料を支持体上に適用し、引き続き、重合を行い、その際、被覆材料もしくは印刷材料は、a_1）キラル液晶性モノマー、及びb）ポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変えることができるモノマーの化合物、又は、分散液被覆及び印刷の場合、分散助剤ｄ）を含有するか、又は被覆材料もしくは印刷材料は、a_1）アキラル液晶性モノマー、ｂ）ポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変えることができるモノマーの化合物、又は、分散液被覆及び印刷の場合、分散助剤ｂ）を含有し、及びｃ）液晶性でないキラル化合物を含有することを特徴とする支持体を被覆材料もしくは印刷材料で被覆又は印刷する方法。

【特許請求の範囲】

1． 支持体を被覆材料もしくは印刷材料で被覆又は印刷する方法において、

・ 被覆のために、少なくとも2個の重合可能な基を有する

及び

・ 印刷のために、少なくとも1個の重合可能な基を有する

液晶性の重合可能なモノマーを含有する重合可能な材料を支持体上に適用し、引き続き、重合を行い、その際、被覆材料もしくは印刷材料は、

a_1） キラル液晶性モノマー、及び

b） ポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変えることができるモノマーの化合物、又は、分散液被覆及び印刷の場合、分散助剤d）を含有するか、

又は被覆材料もしくは印刷材料は、

a_2） アキラル液晶性モノマー、

b） ポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変えることができるモノマーの化合物、又は、分散液被覆及び印刷の場合、分散助剤b）を含有し、及び

c） 液晶性でないキラル化合物

を含有することを特徴とする支持体を被覆又は印刷

する方法。

2． 被覆材料もしくは印刷材料が、成分a_2）、b）、c）及び／又はd）に加えて、キラル液晶性モノマーを含有する、請求項1記載の方法。

3． 液晶性モノマーa_1）及び／又はa_2）が重合を可能にする2個の反応性基を含有する、請求項1又は2記載の方法。

4． キラル化合物c）が重合を可能にする少なくとも1個の反応性基を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

5． 塗布及び引き続く硬化を10～180℃の温度で実施する、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

6． 被覆材料もしくは印刷材料が、成分b）の代わりに、成分d）として、分

散助剤を含有する請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

7． 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により被覆された材料。

8． 反応性塗料混合物の総量に対してそれぞれ、次の成分：

成分a_1) 5～99．8重量%、及び

成分b) 0．2～20重量%

からなる請求項1、3、4又は5記載の反応性塗料として適した混合物。

9． 反応性塗料混合物の総量に対してそれぞれ、次

の成分：

成分a_2) 5～99．6重量%、

成分b) 0．2～20重量%、及び

成分c) 0．2～20重量%

からなる請求項1から5までのいずれか1項記載の反応性塗料として適した混合物。

10． 請求項8又は9に記載された成分に加えて、溶剤又は希釈剤及び／又はその他の反応性塗料にとって常用の助剤を通常の量で含有する、請求項8又は9記載の混合物。

11． 溶剤又は希釈剤が主に水からなる、請求項10記載の混合物。

12． 請求項8から11までのいずれか1項記載の塗料層を備えた対象物。

13． 少なくとも2つの相互に積み重なって配置された層を支持体上に設置し、これらの層は、一方の層中のキラル化合物が、他方の層中のキラル化合物とは反対であるが同じ大きさの螺旋回転を示す、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

14． 成分b）が、溶解性を増大させる分散助剤d）に置き換えられている、請求項1から5までのいずれか1項記載の印刷ペーストとして適した混合物。

15． 分散助剤d）がアルケニルコハク酸又はアルキルコハク酸の誘導体である、請求項14記載の混

合物。

16．　成分b）が、溶解性を増大させる分散助剤d）に置き換えられており、さらに分散塗料のために常用の助剤を通常の量で含有している、請求項1から5までのいずれか1項記載の分散液塗料として適した混合物。

17．　溶剤又は希釈剤として主に水を含有する、請求項16記載の、分散液塗料として適した混合物。

18．　請求項1から11までのいずれか1項記載の重合可能な液晶性化合物及び混合物の塗料系としての使用。

19．　請求項1から5まで、又は14又は15のいずれか1項記載の重合可能な液晶性化合物及び混合物の印刷インキ又はインキとしての使用。

20．　請求項1から5までのいずれか1項記載の重合可能な液晶性化合物又は混合物の印刷方法による、顔料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

支持体を被覆及び印刷する方法

本発明は、支持体を被覆材料もしくは印刷材料で被覆又は印刷する方法において、

・ 被覆のために、少なくとも２個の重合可能な基を有する

及び

・ 印刷のために、少なくとも１個の重合可能な基を有する

液晶性の重合可能なモノマーを含有する重合可能な材料を支持体上に適用し、引き続き、重合を行い、その際、被覆材料もしくは印刷材料は、

a_1） キラル液晶性モノマー、及び

b） ポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変えることができるモノマーの化合物、又は、分散液被覆及び印刷の場合、分散助剤ｄ）を含有するか、

又は被覆材料もしくは印刷材料は、

a_2） アキラル液晶性モノマー、

b） ポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変えることができるモノマーの化合物、又は、分散液被覆及び印刷の場合、分散助剤ｂ）を含有し、及び

ｃ） 液晶性でないキラル化合物

を含有することを特徴とする。

さらに、本発明は反応性乾塗料としてもしくは分散液塗料及び印刷ペーストとして適している、重合可能な液晶性化合物を含有する混合物、この化合物の塗料系、印刷インキ及びインキ中での使用ならびにこの化合物からなる顔料の製造方法に関する。

色彩の印象が観測角に依存する表面被覆された材料は、注目すべき適用技術的可能性がある。

ドイツ国特許出願公開（ＤＥ－Ａ）第３５３５５４７号明細書において、コレステリン含有モノアクリレートの混合物を、光架橋によりコレステリック層に加

工することができる方法が記載されている。メソゲン分子部分を側鎖に有している線状のポリマーとしてこのような材料は一般に機械的に著しく安定ではない。

ドイツ国特許出願公開（ＤＥ－Ａ）第４２４０７４３号明細書において、色彩が観測角に依存し、かつキラル層を有する液晶構造を有する配向された３次元的に架橋された物質、ならびに場合により他の染料及び顔料からなる、顔料が記載されている。このような顔料は、塗料、プラスチック、繊維材料、化粧品又は全ての種類の印刷インキ、例えばスクリーン印刷インキの着色のために適している。

しかしながら、この顔料の製造のために、キラル相を有する３次元的に架橋可能な液晶性物質を支持体上

に適用し、この支持体上で脆性の層に架橋させ、架橋の後に支持体から剥離させる必要がある。粉砕の後に得られた顔料は、ラッカー系又は印刷インキ中に混入される。

支持体の被覆のために使用する場合、この材料は頻繁に不均一な表面のために不利であると判明した。

さらに、明らかに室温を越えるプロセス温度ならびに中間支持体上への塗布、顔料への粉砕、半製品、いわゆる顔料ペーストの製造及び塗料混合物中への混入を伴う多工程の方法の実施の欠点を有する。

従って、本発明の課題は、先行技術の欠点を取り除くことであった。

従って、冒頭に記載された支持体を被覆する方法が見出された。

本発明による被覆は硬化の後に脆性であるか又は脆性でないことができる。本発明において脆性でないとは、この場合、ドイツ国特許出願公開（ＤＥ－Ａ）第４２４０７４３号明細書とは異なって、十分に硬化した被覆が、機械的に、例えば小さな直径の変向ローラを介して被覆された支持体が運搬されることにより、支持体を損傷せずに支持体からもはや剥離可能ではないことを意味する。特に塗料状の被覆としては脆性でない被覆が有利である。

本発明による被覆の色彩の印象は液晶相の形成に基づく。

コレステリック相の場合、この液晶はこの分子の長軸に対して垂直にある螺旋状の上層構造（superstructure）を形成する（H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971）。

コレステリック相は注目すべき光学特性を有する：高い旋光性、並びにコレステリック相内で円偏光の選択反射により生じる優れた円偏光二色性。観測角に応じて異なる色彩の発生は、螺旋状の上層構造のピッチに依存し、このピッチはキラル成分のねじり力に依存する。この場合、ピッチは特にキラル混入物（chiraler Dotierstoff）の濃度の変化により変えることができ、及びそれによりコレステリック相の選択反射光の波長領域を変えることができる。

特に安定な被覆は、液晶性モノマーa_1）及び／又はa_2）が、重合を可能にする２つの反応性の基を有する場合に得られる。キラル成分ｃ）も有利に少なくとも１つの反応性基を含有し、それにより化合物の拡散、及びそれと関連して層の色彩の印象の変化が妨げられる。

重合とは、この場合それぞれの種類のポリマーの組立反応であると解釈され、つまり連鎖反応としての付加重合、段階反応としての付加重合、並びに塗料被覆にとってあまり有利ではないが、縮合重合である。

本発明による方法において、液晶性化合物、同様にこの液晶性化合物の混合物を使用することができる。

原則として、全てのコレステリック液晶が適している。さらに、キラル混入物質をネマチック液晶系に混入することによりコレステリック相を生じさせることもできる。多種のネマチック液晶成分と、１種のキラル混入物質との混合物を使用するのが有利であり、その際、この成分ごとに、被覆のために少なくとも２個、印刷のために少なくとも１個、有利に２個の重合可能な基を含有する。

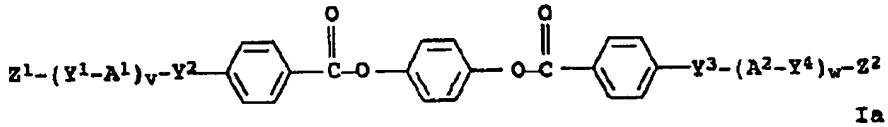
従って、先願のドイツ国特許出願第Ｐ４４０８１７０．７及びＰ４４０８１７１．５号明細書に記載された重合可能な液晶性化合物又はこれらの混合物は本発明により特に適している。

これらの化合物は、重合可能なネマチック液晶性材料であり、この材料は単独で又は他の重合可能なネマチック液晶と混合した形で、既にネマチック相領域及び１４０℃を下回る澄明点を有し、１４０℃を下回る温度で加工することができる。

これらの化合物は、有利に一般式Ｉ：

$$Z^1-(Y^1-A^1)_v-Y^2-M-Y^3-(A^2-Y^4)_w-Z^2 \qquad I$$

特に有利に一般式Ｉａ



Ia

[式中、各環は３個までの同じ又は異なる次の置換基：C_1～C_{20}アルキル、C_1～C_{20}アルコキシ、C_1～

C_{20}アルコキシカルボニル、C_1～C_{20}モノアルキルアミノカルボニル、ホルミル、C_1～C_{20}アルキルカルボニル、フッ素、塩素、臭素、シアン、C_1～C_{20}アルキルカルボニルオキシ、C_1～C_{20}アルキルカルボニルアミノ、ヒドロキシ又はニトロを有することができ]に相当する。

前記の基の内、塩素、臭素、シアン、フッ素、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、メトキシカルボニル、ホルミル、アセチル及びアセトキシ並びに少なくとも８個のＣ原子を有する長鎖の基が有利である。

式Ｉ及びＩａにおいて、基は次の意味である：

Z^1、Z^2は、この基を介して重合を引き起こすことができる反応性の基、又は前記の反応性の基を含有する基を表す；

Y^1、Y^2、Y^3、Y^4は、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、$-NR^1-CO-O-$、$-O-CO-NR^1-$又は$-NR^1-CO-NR^1-$を表す；

R^1は、C_1～C_4アルキル又は水素を表す；

A^1、A^2は、スペーサーを表し、及び

v、wは、0又は1を表し、

Mは、有利に式II：

$$(T-Y^3)_m-T \qquad II$$

の一般構造を有するメソゲン基を表し、

その際、基：

Tは、同じ又は異なる2価のイソ環式脂肪族基、複素環式脂肪族基、イソ芳香族基又はヘテロ芳香族基を表し；

Y^3は同じ又は異なる架橋基：－CO－O－、－O－CO－、－CH_2O－、－OCH_2－、－CO－S－、－S－CO－、－CH_2－S－、－S－CH_2－、－CH＝N－又は－N＝CH－又は直接結合を表し；

mは1、2、3又は4を表す。

有利な基Z^1及びZ^2は、光化学的開始段階により重合することができるような基であり、その中で特にビニル基及びイソプロペニル基並びにその他に4－ビニルフェニル基及び1－クロロエテニル基である。

さらに有利な重合可能の基Z^1及びZ^2は、エポキシ基、シアネート基又はイソシアネート基を含有している。

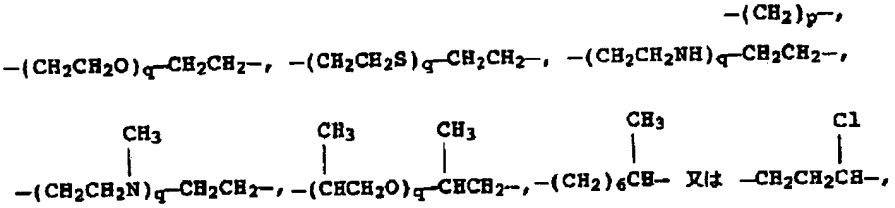
シアネート基を有する化合物は、これが既に熱によりシアヌレートに反応するために特に有利である。この化合物が2個のシアネート基を含有する場合、幅の広いメッシュの網状構造が得られ、このような網状構造は安定な液晶性相の形成のために特に有利である。

エポキシド及びイソシアネートは、重付加の意味において重合のために補足的反応性の基を有する他の化合物を必要とする。例えばイソシアネートはアルコールと反応してウレタンになり、アミンと反応して尿素

誘導体になることができる。補足的反応性の基は、この場合、第1の化合物と混合される第2の化合物a_1）又はa_2）中に含まれることができるか、又は2個以上のこの補足的基を含有する補助化合物により重合混合物中へもたらすことができる。

Y^1、Y^2、Y^3及びY^4について、直接結合の他に、特にエーテル基及びエステル基並びにカーボネート基（－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－）が有利である。

スペーサーA^1及びA^2として、この目的のために公知の全ての基を用いることができる。通常スペーサーはエステル基、エーテル基又はカーボネート基又は直接結合を介してZ^1もしくはZ^2と結合することができる。スペーサーとして、特に２～３０個の、有利に２～１２個のＣ原子を有するアルキレン基が挙げられ、この基は鎖中で例えば酸素原子によりエーテル官能基の形で又は隣接しないイミノ基又はメチルイミノ基により中断されていることができる。このスペーサー鎖についての置換基として、この場合、フッ素、塩素、臭素、シアン、メチル又はエチルが挙げられる。代表的なスペーサーは、例えば



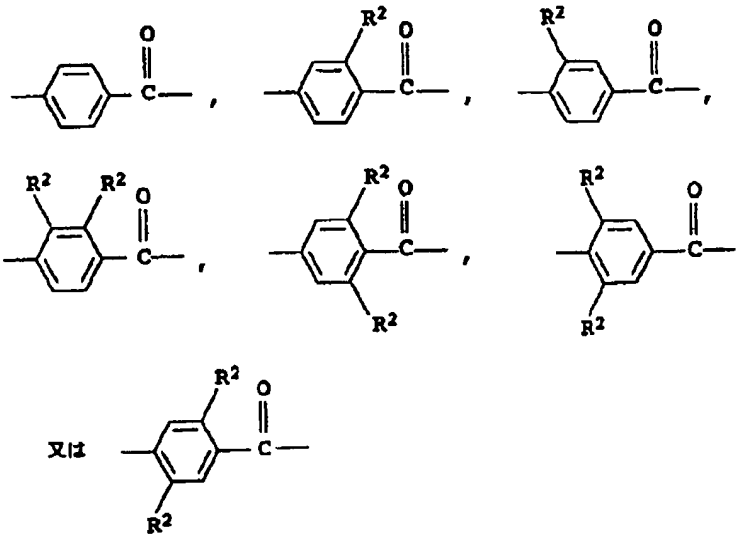
であり、その際、ｑは１～３であり、ｐは２～１２で

ある。

式Ｉａの化合物中のメソゲン基の外側の芳香環を有する分子部分：

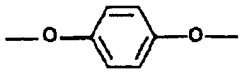


は、相互に無関係に、有利に次の構造を有する：

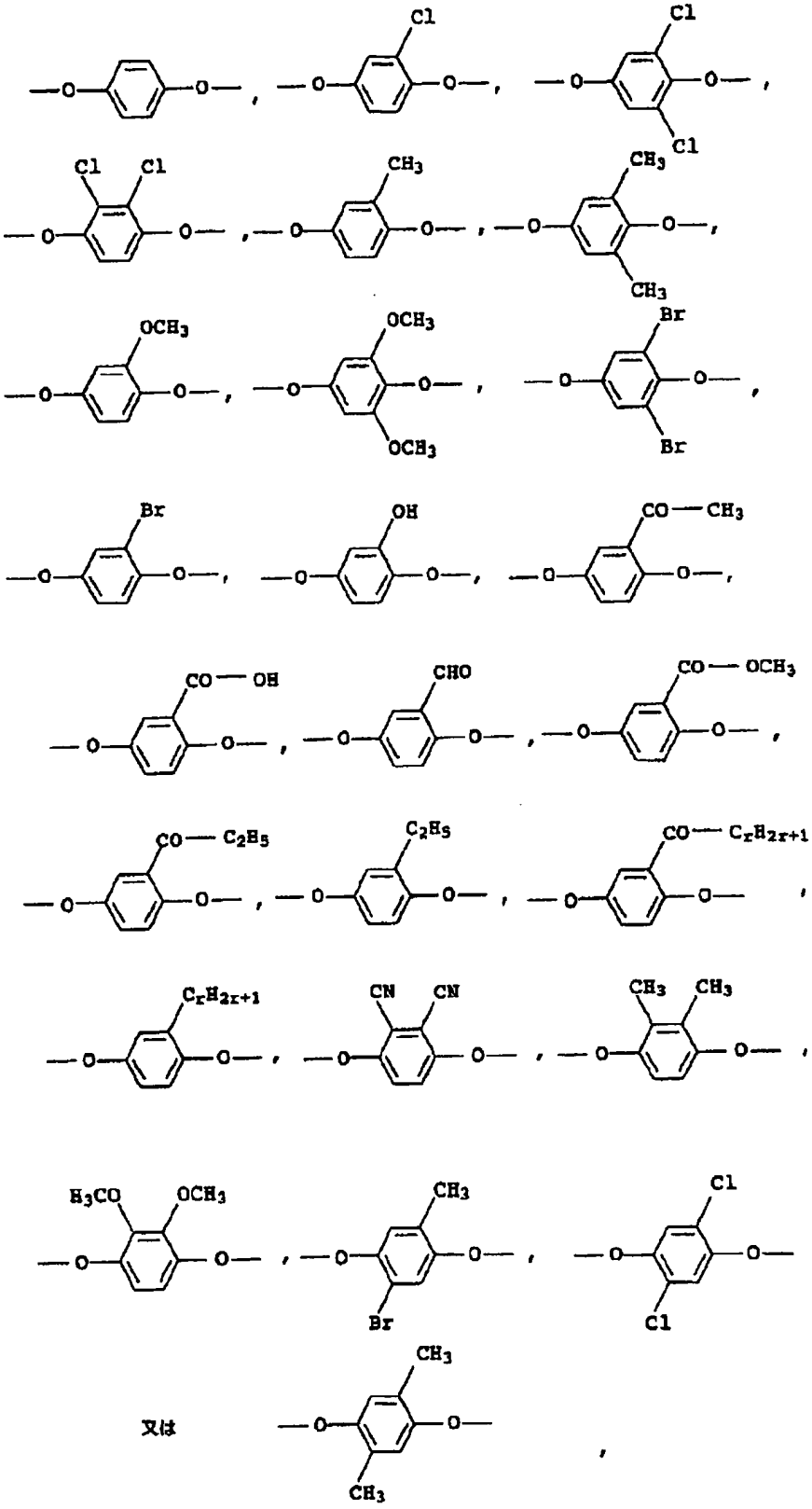


その際、R^2は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、C_1～C_{20}アルキル、C_1～C_{20}アルコキシ、C_1～C_{20}アルキルカルボニル、C_1～C_{20}アルキルカルボニルオキシ、ＣＨＯ又はＣＮを表し、この置換基は混成で存在することもできる。

式Ｉａ中の中央の芳香環を有する分子部分：



は有利に次の構造パターンを有する：



その際、rは2～20、有利に8～15である。

本発明による被覆材料もしくは印刷材料のための成分a_2）として特に良好に適しているのは、一対の基Z^1及びZ^2、Y^1及びY^4、Y^2及びY^3、A^1及びA^2の少なくとも1つが異なる2種の基からなる一般式Iの化合物である。

この種の非対称の化合物I又はIaにより、本発明により使用される被覆材料の液晶状態領域は明らかに広がる。

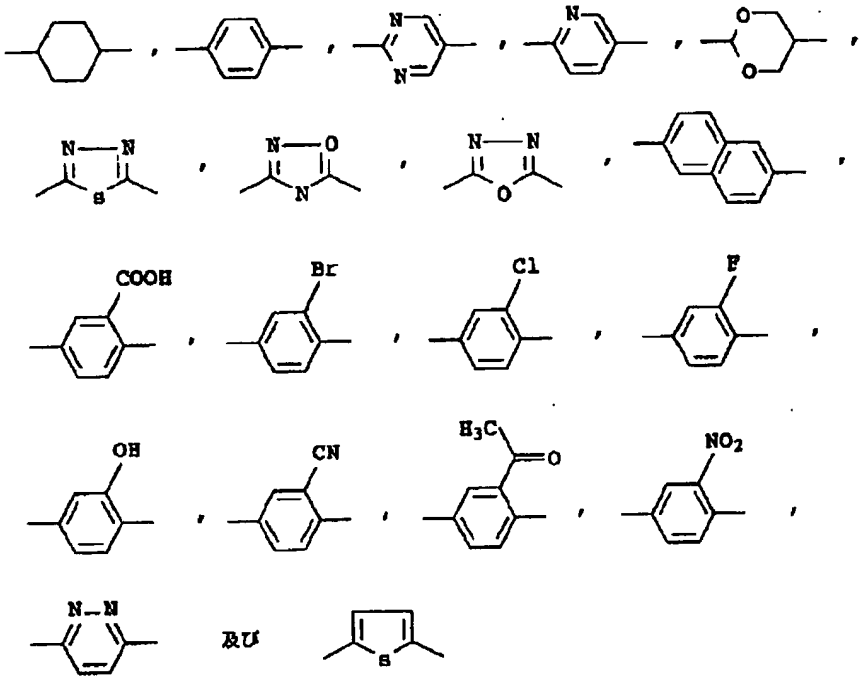
本発明による化合物の製造は公知の方法により行われる。一般に、分子部分Z^1、Z^2、A^1、A^2及びMは縮合重合により架橋員Y^1～Y^4を構成するように相互に結合する。このため、出発成分は相応するエステル又はアミドが生じるように選択される。有利に酸塩化物をヒドロキシ化合物又はアミノ化合物と反応させる。この反応原則は、相応する環系成分からなるメソゲン基の構築についても当てはまる。カーボネート基は有利にヒドロキシル基を有する分子部分とホスゲンとの連続的反応により形成される。この化合物の製造のための他の詳細は、ドイツ国特許出願第P 44 05 316.9、同P 44 08 171.5及び同P 44 08 170.7号明細書に記載されている。

式I及びIaの化合物は、単独で、相互に混合した形で、又は他の液晶性化合物と混合した形で、液晶相構造を示し、ラジカル重合法又はイオン重合法により、その液晶性の整列構造を保持しながら架橋の程度の高いポリマーに変換することができる。

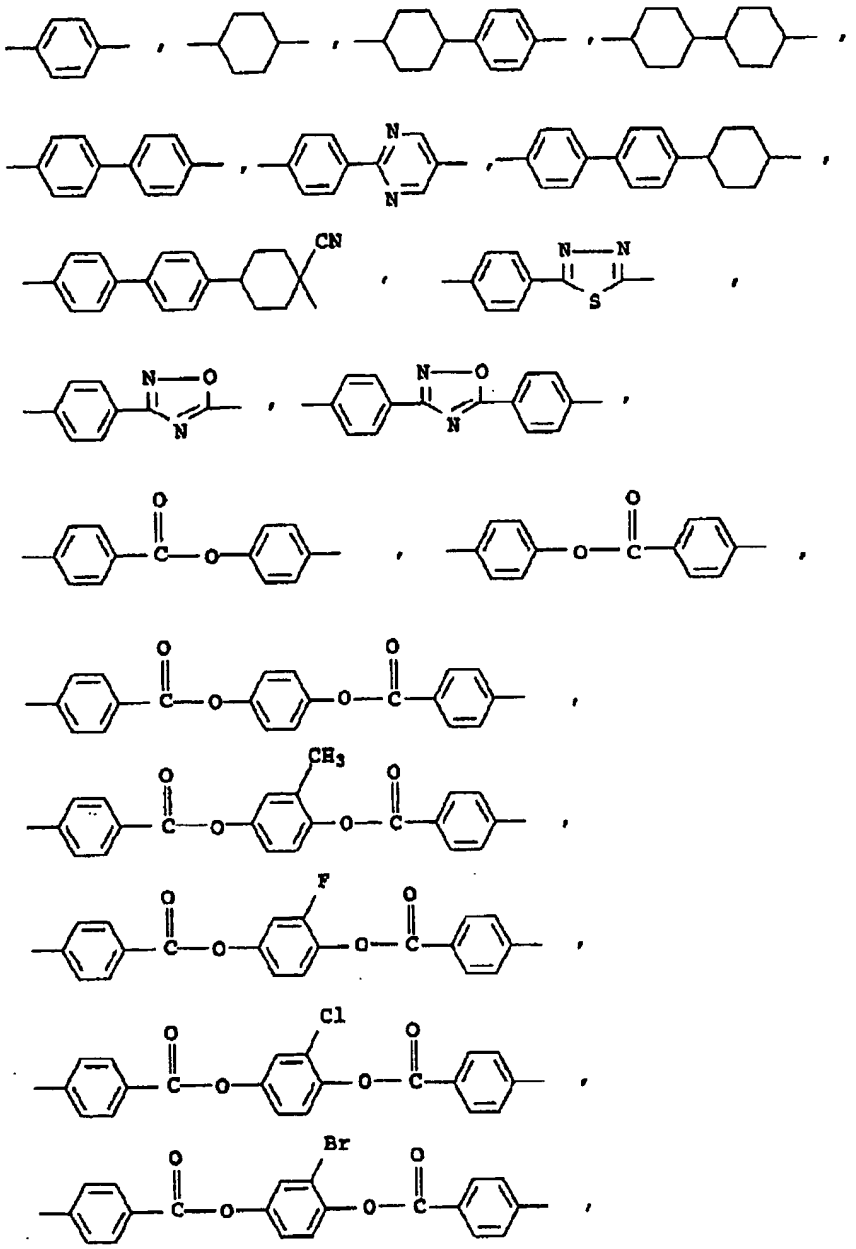
この混合物の所望の特性を調節するために、式I又はIaの2種以上の化合物又は本発明による化合物I又はIaと他の重合可能な液晶との混合物も使用することができる。

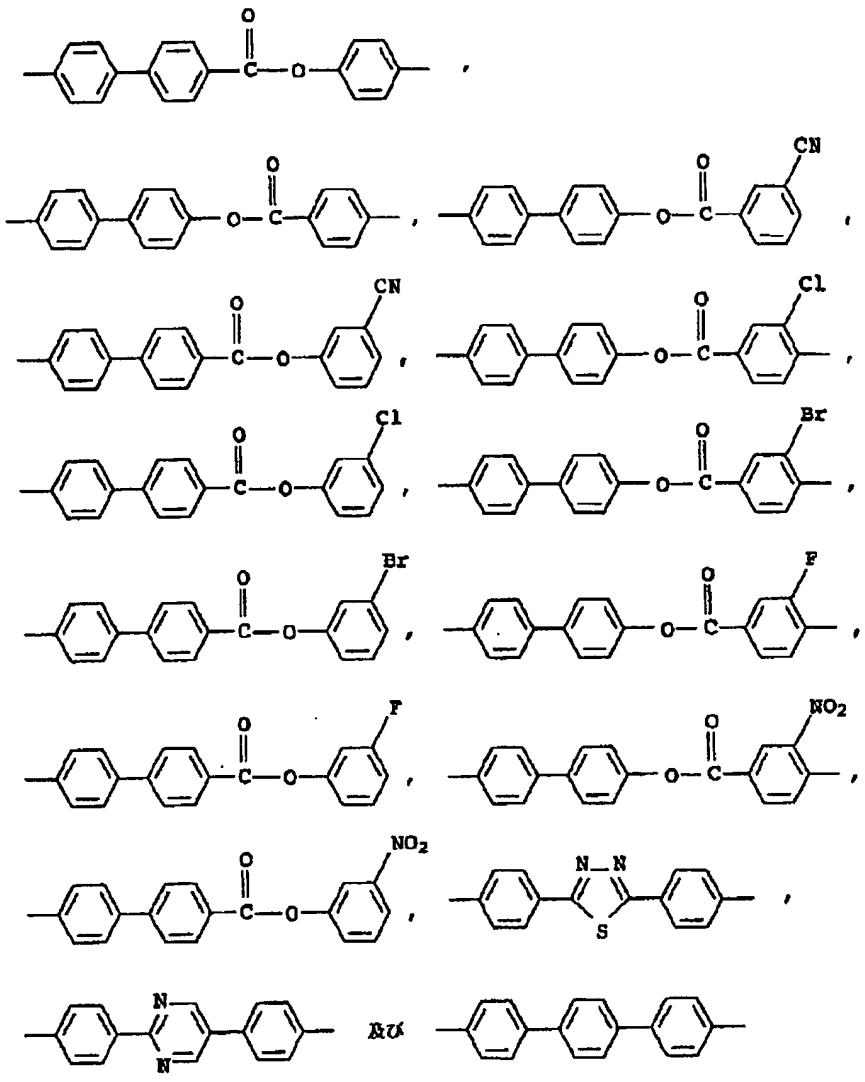
基Tは、場合により、C_1～C_{20}アルキル、C_1～C_{20}アルコキシ、C_1～C_{20}アルコキシカルボニル、C_1～C_{20}モノアルキルアミノカルボニル、ホルミル、C_1～C_{20}アルキルカルボニル、フッ素、塩素、臭素、シアン、C_1～C_{20}アルキルカルボニルオキシ、C_1～C_{20}アルキルカルボニルアミノ、ヒドロキシ又はニトロで置換されていることができ、その際、全てのアルキル基含有の置換基は、1～6個のC原子を有する単鎖、及び14～20個のC原子を有する長鎖である

のが有利である。特に有利な置換基はフッ素、塩素、臭素、シアン、ヒドロキシ又はニトロである。基Ｔは例えば次の基本構造である：



メソゲン基Ｍとして次のものが特に有利である：





さらに適当な重合可能な液晶性化合物は、例えばドイツ国特許（ＤＥ－Ｃ）第３６０４７５７号明細書、欧州特許出願公開（ＥＰ－Ａ）第０３５８２０８号明細書並びにD.J. Broer et al. in 14. Int. Liqu

id. Conf., Abstr. II, 921 (1992) ; H. Andersson, U.W. Gedde, A. Hult, Polymer, 1992, 33, 4014; R.A., U. Hickmet, S. Lub, J.A. Higqins, Polymer, 1993, p.32 ff., 1836 ff.に記載されている。

本発明による被覆もしくは印刷の特徴は、コレステリック液晶構造の出現であり、この構造が色彩の印象を生じさせる。液晶性の基本成分がそれ自体キラルで

ない場合、コレステリック相の形成はキラル成分c）により生じさせることができる。コレステリック相が架橋により固定されている安定なコレステリック液晶塗料を製造するために、このキラル成分は有利に反応性の基を含有し、この基を介してキラル成分は硬化プロセスの間に他の重合可能な被覆材料成分と結合することができる。キラル化合物c）は有利に少なくとも1個の重合可能な基、少なくとも1個のスペーサー及び少なくとも1個のメソゲン基を有する。液晶成分a_1）もしくはa_2）との類似性の理由で、このようなキラル化合物は特にコレステリック液晶相の製造のための混入物質として適している；この種の化合物は優れた溶解特性又は優れた混和特性及びたいていは高いねじり力を有する。このようなキラル成分の例は、ドイツ国特許出願第P 4 3 4 2 2 8 0．2号明細書に記載されている。このキラル化合物は有利に式：

$$(Z^1-Y^1-A^1-Y^2-M-Y^3-)_nX \qquad III$$

[式中、Z^1、Y^1、Y^2、Y^3、A^1及びMは前記したものを表し、
nは2～6、有利に2又は3であり、
Xはキラル基を表す]である。

この場合、基A^1、M、Y^1、Y^2、Y^3及びZ^1は、これらの基が式III中でn個含有される場合に同じ又は異なることができる。

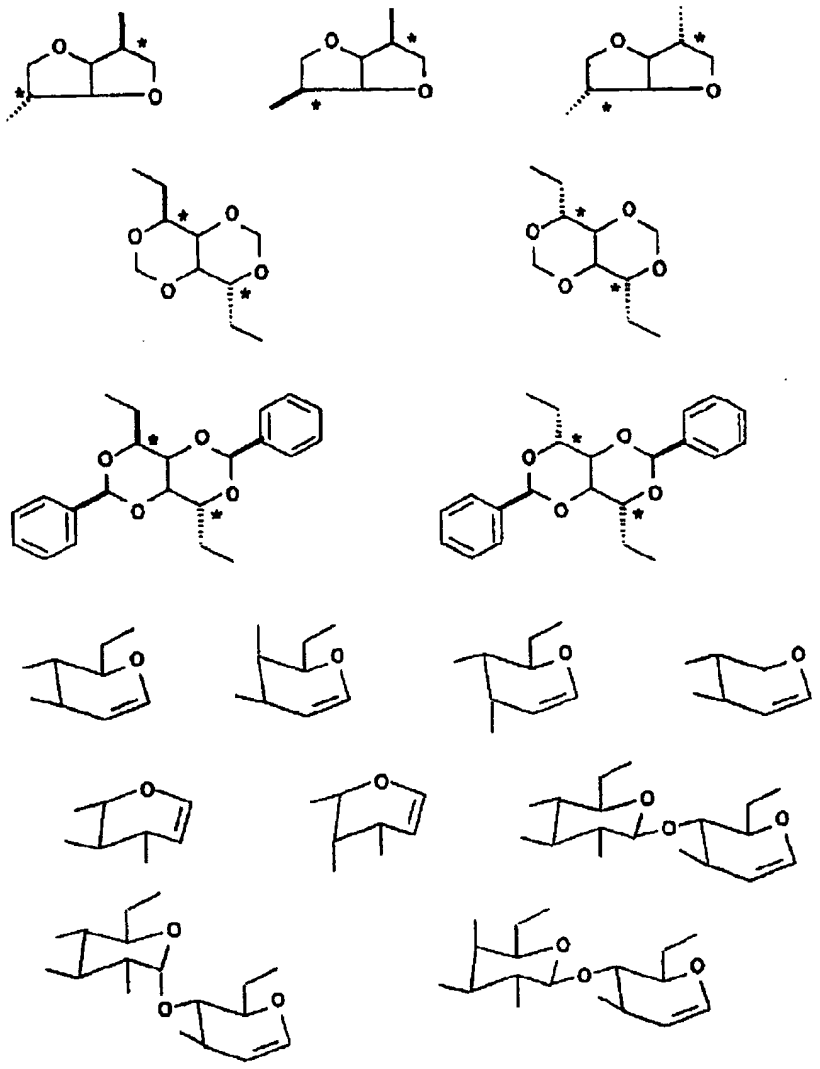
メソゲン基Mとして、式IIa：

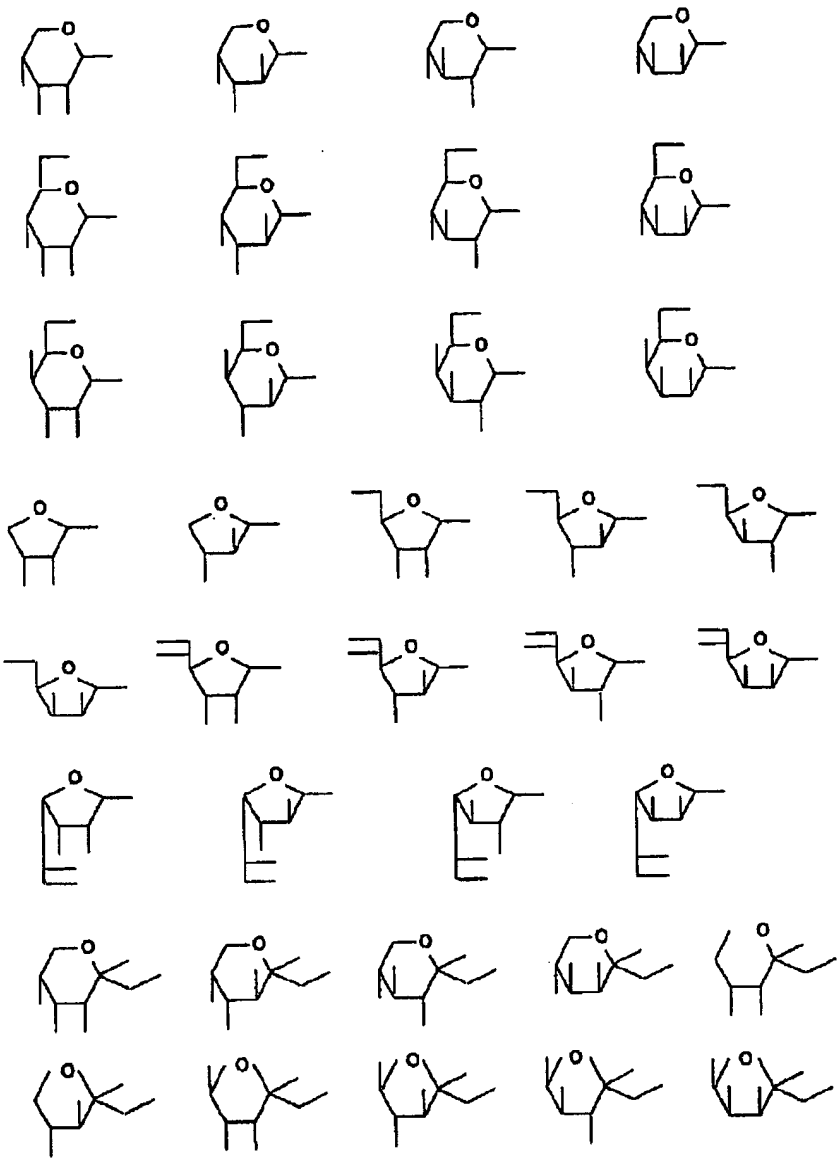
$$(T-Y^5)_s-T \qquad IIa$$

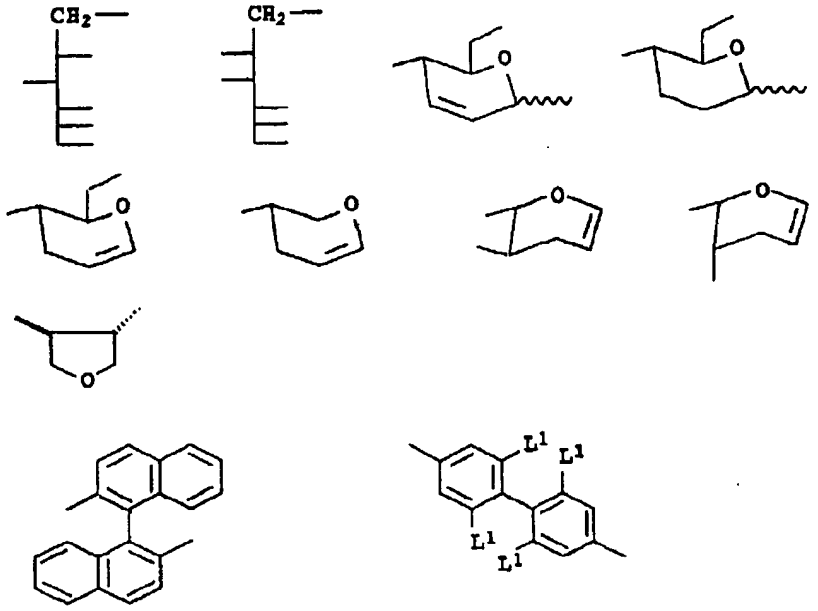
[式中、sは0～3、有利に0又は1であり、Y^5は前記した架橋員を表す]の基を有する化合物IIIが有利である。

一般式IIIの化合物のキラル基Xの中で、糖類、ビナフチル誘導体又はビフェニル誘導体並びに光学活性グリコール、ジアルコール又はアミノ酸から誘導されるようなものが有利である。糖類の場合には、特にペントース及びヘキソース及びこれらから誘導される誘導体が挙げられる。

基Xの例は次の構造であり、その際、末端の線はそれぞれ自由原子価を表す。

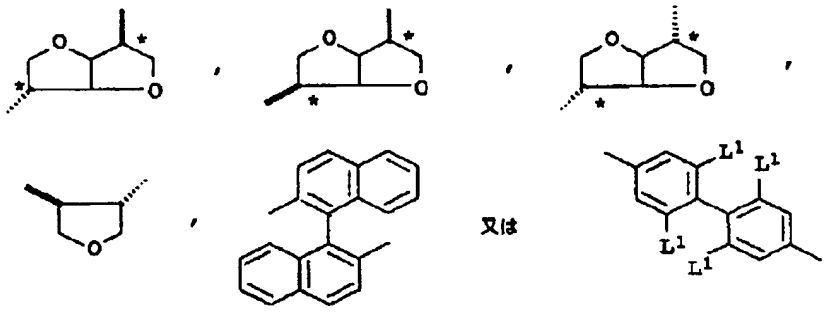






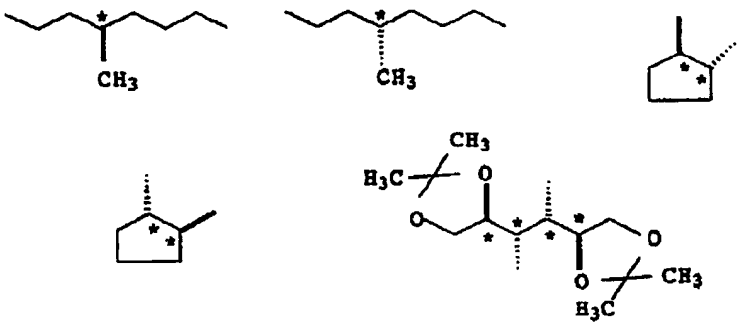
前記式中、L^1はC_1～C_4アルキル、C_1～C_4アルコキシ、ハロゲン、$COOR^2$、$OCOR^2$、$CONHR^2$又は$NHCOR^2$を表し、R^2はR^1で定義された基を表す。

特に有利なのは、



である。

さらに、次の構造を有するキラル基も適している：



他の例は、ドイツ国特許出願第Ｐ４３４２２８０．２号明細書に記載されている。

ねじれたコレステリック相を有する液晶は、相の広い範囲が一体的な配向を示す場合にだけ特別な光学特性を示す。この配向を達成するための公知の方法は、例えば、液晶層と配向層との相互作用、電場又は磁場の設置又は液晶層の機械的ラビングである。これらの配向法は、特別な技術的装置が必要であり、これらの装置はシートのような単純な支持体又は他の同じ形状の表面上への適用に限定される。

本発明による方法の特別な利点は、所望の支持体上に直接被覆を設置でき、ひいては、複雑な形状の広い面積にも設置することができることにある。このような利点は、液晶性化合物a_1）及びa_2）及び場合によりキラル化合物ｃ）を、これらの成分の相互の混和性、特に被覆材料もしくは印刷材料の粘度及びレベリング特性に有利に影響を及ぼす成分ｂ）と混合することにより達成される。この成分ｂ）は、比較的低い温度

で、複雑な機械的配向手段なしで、塗布工程の間につまり、例えば吹き付け、ローラー塗布、浸漬塗布、キ
ャスティングスロット（Gießspalte）を用いた塗布

又は多様な印刷方法の際に既に液晶相の自発的配向を可能にする。

多様な塗布技術並びに仕上げられた被覆に関する多様な要求に基づき、塗装方法のためには、印刷方法及び分散液塗料のためとは異なる材料が有利である。

塗料状の被覆のために特に適しているのは、成分b）としてポリマーの結合剤及び／又は重合によりポリマーの結合剤に変換することができるモノマーの化合物である。このような材料として、例えば有機溶剤中に溶解するポリエステル、セルロースエステル、ポリウレタン、シリコーン、ポリエーテル変性又はポリエステル変性されたシリコーンが適している。セルロースエステル、例えばセルロースアセトブチレートが特に有利に使用される。

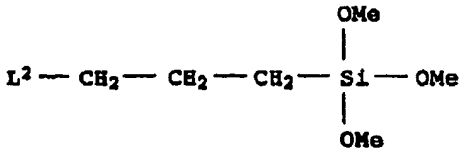
反応性塗料混合物は、特に有利に、反応性の架橋可能な基、例えばアクリル基、メタクリル基、α－クロロアクリル基、ビニル基、ビニルエーテル基、エポキシ基、シアネート基、イソシアネート基又はイソチオシアネート基を含有するようなポリマーの結合剤を含有する。モノマーの材料も、成分b）として適しており、特に塗料製造において公知のいわゆる反応性希釈剤、例えばヘキサンジオールジアクリレート又はビス

フェノール－A－ジアクリレートが適している。このような物質は既に僅かな量で、たいていは既に0．1～1重量％で、流動粘度の著しい改善が生じ、及び、コレステリック液晶混合物が自発的に配向することができる、より薄く、均質な塗料層の塗布が可能となりる。同時に、この材料は硬化した塗料層の機械的特性に著しく影響する。結合剤の濃度の変化並びに選択により、塗料のレベリング特性並びに柔軟性を簡単に望むように調節できる。

反応性塗料として適した混合物は、他の成分として溶剤又は希釈剤を含有することができる。溶剤又は希釈剤として、例えばエステル、特に酢酸エステル、アルコール、ラクトン、脂肪族及び芳香族炭化水素、アミド、N－アルキルピロリドン、特にN－メチルピロリドン並びにテトラヒドロフラン及びジオキサンが挙げられる。

特に有利な反応性塗料混合物は、希釈剤として水を用いた溶剤不含の塗料もしくは溶剤の少ない塗料である。

安定な表面被覆のために、本発明による塗料に接着助剤を添加するのが有利である。適当な接着助剤は、例えばシラン又は次の構造の化合物である：



[式中、L^2はヒドロキシル基、イソシアネート基又は架橋可能な基、例えばアクリレート基又はエポキシ基を表すか、又はL^2はこのような基を有する]。

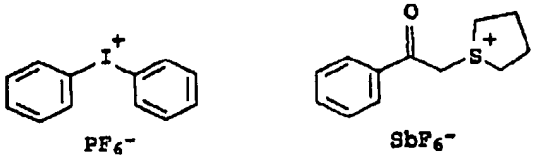
さらに、熱的又は光化学的に分解し、塗料の硬化を生じさせる重合開始剤を塗料に添加することもできる。この場合、熱的重合開始剤の中で２０～１８０℃、特に有利に５０～８０℃で分解し、重合を開始させるようなものが有利である。光化学的硬化のために、原則として、全ての光開始剤が使用可能である。特に、完全な硬化を改善するために多様な開始剤の混合物も使用される。適当な光開始剤として、例えばベンゾフェノン及びこの誘導体、例えばアルキルベンゾフェノン、ハロゲンメチル化されたベンゾフェノン又は４，４′－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン並びにベンゾイン及びベンゾインエーテル、例えばエチルベンゾインエーテル、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタール、アセトフェノン誘導体、例えばヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン及びヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが使用される。特に有利なのは、アシルホスフィンオキシド、例えば２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドである。光化学的に活性可能な重合開始剤の中で、黄変作用を示さないようなものが使用される。

特に有利な重合開始剤は、アルキルホウ素化合物並びに過酸化物、例えばジベンゾイルペルオキシド及びジ－ｔ－ブチルペルオキシドである。

本発明による被覆の使用目的に応じて、重合可能な成分に対して０．０１～１５重量％の量で使用する光開始剤は、１種だけの物質として又は、有利な相乗効果のために相互に組み合わせて使用することができる。

カチオン性重合にとって、電荷を有する構造を有する開始剤が有利に使用される。特に、現在、アシルホスフィンオキシドとの組み合わせで使用される物質、

例えば：



並びにこれらの化合物の誘導体が使用される。

所望の場合に、本発明による塗料は、ＵＶ線及び天候の影響に対する安定剤も添加することができる。このために適しているのは例えば２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンの誘導体、２－シアン－３，３－ジフェニルアクリレートの誘導体、２，２′，４，４′－テトラヒドロオキシベンゾフェノンの誘導体、オルトヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールの誘導体、サリチル酸エステル、オルトヒドロキシフェニル－Ｓ－トリアジン又は立体障害アミンである。これらの物質は単独で又は有利に混合した形で使用することができる。

顔料、染料及び充填剤も本発明による塗料系に添加することができる。

無機顔料は、例えば酸化鉄、二酸化チタン及び多様な種類のカーボンブラックである。

有機顔料は、例えばモノアゾ顔料（例えばアセト酢酸アリーリド誘導体又はβ－ナフトール誘導体～誘導される生成物）、モノアゾ染料又はその金属塩、例えばβ－オキシナフトエ酸染料、ジアゾ顔料、縮合されたジアゾ顔料、イソインドリン誘導体、ナフタリン－又はペリレンテトラカルボン酸（Perylentetracarbonsäure）、アントラキノン顔料、チオインジゴ誘導体、アゾメチン誘導体、キナクリドン、ジオキサジン、ピラゾロキナゾロン、フタロシアニン顔料又は塩基性染料、例えばトリアリールメタン染料及びこれらの塩である。

他の顔料として、効果顔料、例えばアルミニウム粒子、雲母又は被覆された雲母、マイカ又は多様な化学構造を有する市販の小板状の効果顔料が挙げられる。

充填剤として、例えばルチル、アナタース、チョーク、タルク及び硫酸バリウムが挙げられる。

付加的な染料として、少なくとも０．１モル％の濃度で被覆材料中に溶解する全ての染料が適している。特に有利なのは二色性の染料である。顔料、染料又は

充填剤の割合は、一般に、液晶性化合物の材料に対して、合計で４０重量％まで、有利に０～１０重量％である。

本発明による塗料は、多数の利点を有している。本発明により被覆された支持体は、ポリマー又はオリゴマーのコレステリック液晶顔料から製造された系と比較して、高い表面品質及び改善された色彩の印象を有する。

例えば、本発明により塗装された車両は、多様な観測角により観察者に多様な色彩を印象づけ、その際、高い表面品質により、腐食又は機械的損傷に対するボディの高い保護並びに高い光沢を与える。この表面品質は、クリアラッカーの塗布によりさらに改善することができる。

ポリマーの固定されたコレステリック液晶相の螺旋構造により、表面上に入射する光の一部は、方向によって多様な波長で反射する。この色彩の印象の強さは、同じ選択反射波長を有するが、反対巻きの螺旋を有する少なくとも２つの本発明による塗料層を重ねて設置することにより増強することができる。このことは、例えば、塗料層がキラル成分として、螺旋の回転方向が反対でありかつ同じ程度の大きさである化合物をそれぞれ含有することにより達成される。

その他の重要な色彩効果は、その選択反射波長が異なる多数の塗料層を相互に積み重ねて設置することに

より達成される。

この方法により、観測角に依存する多数の色相を生じさせることができる。

さらに、塗布し、引き続き１０～１３０℃、特に有利に２０～８０℃の温度で硬化させる被覆方法が有利である。

例えば車両の塗装のために使用することができる反応性塗料は、有利に、反応性塗料の全量に対してそれぞれ、

成分a_1）　５～９９．８重量％及び

成分ｂ）　０．２～２０重量％

からなる混合物、もしくは、
反応性塗料の全量に対してそれぞれ、
成分a_2）　５～９９．６重量％、
成分ｂ）　０．２～２０重量％及び
成分ｃ）　０．２～２０重量％
からなるような混合物が挙げられる。
特に有利なのは、
成分a_1）　４０～７０重量％及び
成分ｂ）　０．５～１０重量％
からなるような混合物、もしくは
成分a_2）　４０～７０重量％
成分ｂ）　０．５～１０重量％及び
成分ｃ）　０．５～５重量％
からなるような混合物である。

本発明による方法のもう一つの有利な実施態様において、表面被覆は印刷法により行われる。

この場合、全ての通常の印刷方法（例えば凸版印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷）を利用できる。この場合、印刷方法により液晶の自発的配向が生じる。

本発明の範囲内の印刷方法とは、被覆材料を、例えばボールペン又は万年筆の使用により、支持体上に、例えば紙又はプラスチック上に適用することも含まれる。

赤外線～紫外線の反射領域を調節できる場合、本発明による印刷インキを用いて人の目に対して不可視のマーク及び証券証書を製造できる。これらは円偏光又は角度依存性に基づき検出することができる。

印刷方法において被覆の機械的特性並びに加工のために必要なレベリング特性に関する他の前提条件がある場合、この方法にとって他の組成が有利である。成分a_1）、a_2）及びｃ）として、塗装方法に対して使用されたと同様の化合物が

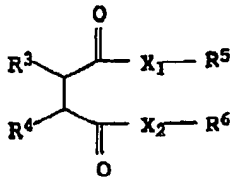
挙げられる。それに対して、成分ｂ）の代わりに、有利に成分ｄ）として分散助剤が使用される。この分散助剤は、印刷ペーストの全ての成分と特に良好に混合可能であり、並びに支持体上での特に均質な塗布を媒介する。同時にこの分散助剤は所望の流動粘度の調節のために利用され、その結果、塗装の際に、コレステリック液晶の自発的配向が

生じる。分散助剤の使用により、印刷方法において通常の溶剤、例えばシクロヘキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、スチレン又はアクリルエステルをたいていの場合完全に省略できる。

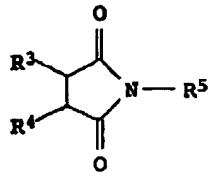
粘度の他に、コレステリック液晶系の高い表面張力も印刷特性に悪い影響を与える。これは印刷において簡単に構造体形成を引き起こし、滲れの問題を生じさせ、このことが不均一な、粗い印刷層を生じさせる。

この障害となる特性も、分散助剤、いわゆるハイパーディスペラント（Hyperdisperant）の混合により、コレステリック液晶相の光学的特性を損なわずに、有利に影響を及ぼすことができる。アルケニルコハク酸誘導体又はアルキルコハク酸誘導体のタイプの特別なハイパーディスペラントはこの目的のために適当であり、良好な加工性の他に色彩的な干渉効果の強化を生じさせる。

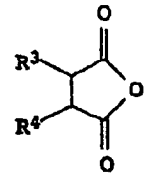
特に適当な分散助剤は、一般式ＩＶａ～ＩＶｃ：



IVa



IVb



IVc

[前記式中、変数は次のものを表す：
X_1、X_2は酸素、ＮＨ、NR^5又はNR^6　R^3、R^4は水素又は５０００までの分子量を有する脂肪族基、その際、基R^3又はR^4は水素を表す
R^5、R^6は水素又は５００００までの分子量を有する脂肪族又は芳香族基、その際、X_1及び／又はX_2が酸素を表す場合、R^5及び／又はR^6は１価のカチオン又は２価のカチオンの等価物であることもできる］で示される化合物である。

分散助剤ＩＶａ～ＩＶｃとして、一般に市販の化合物又はこれらの混合物が使用される。これらの化合物は、フマル酸誘導体又はマレイン酸誘導体とオレフィンとの反応により得られる。次のオレフィンから誘導される基R^3もしくはR^4が有利である：

有利に１個の末端の二重結合を有する８～４０個の炭素原子を有するオレフィン、２～３０個の炭素原子を有するモノオレフィンから誘導され、及び例えば塩素で置換されていてもよく、及び１００～５０００、有利に５００～２０００の平均分子量を有するオリゴオレフィン又はポリオレフィン。特に有利な基R^3及びR^4はジイソブテン、ジブタジエン、３～９０個のイソブチレン単位を有するポリイソブチレン、３～１２０個のプロピレン単位を有するポリプロピレン、4

～180個のエチレン単位を有するポリエチレン及び3～90個のブタジエン単位を有するポリブタジエンから誘導され、その際3～40個のイソブチレン単位を有するポリイソブチレンが特に有利である。

化合物IVa～IVcは一般に製造によって混合物として使用される。この製造の際に、例えば多数箇所が不飽和のオレフインの使用の場合、1個以上のコハク酸誘導体を含有する化合物も生じることがある。この化合物も分散助剤混合物の有効な成分である。

分子部分X_1R^5、X_2R^6及びNR^5は、反応性のコハク酸誘導体、マレイン酸誘導体又はフマル酸誘導体、例えば無水物又は酸塩化物の反応により、化合物IVa及びIVb中に導入される。この反応は、相応するアルコール又は第1級又は第2級アミンを用いて行

われる。

この反応のためにアミンとして次のものが挙げられる：

脂肪族、環式脂肪族及び芳香族の、第1級及び第2級モノアミン及びポリアミン、複素環式モノアミン及びポリアミン、アルキレンポリアミン及びポリアルキレンポリアミン、分枝したポリアルキレンアミン、エーテルアミン、ポリエーテルアミン、オキシアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン、ヒドロキシアルキル－置換された及びポリアルキレングリコールエーテル－置換されたアミン、アミノスルホン酸、アミノカルボン酸、アミノホスホン酸、アミノホスホン酸エステル並びに第3級又は第4級アミノ官能基を含有するアミン。

アミノ成分としてN，N－ジメチル－1，3－ジアミノプロパン、N，N－ジメチル－ジプロピレンテトラアミン、ジエチレンテトラアミン、トリエチレンテトラアミン又はビス－（3－アミノプロピル）－1，2－ジアミノエタンが有利に使用される。

この反応のためにアルコールとして次のものが挙げられる：

1価又は多価のアルコール、ジアルコール、トリアルコール、エーテルアルコール、ポリアルキレングリコールエーテル、アルコール及びフェノールとのアルキ

レンオキシアダクト、ヒドロキシアルキル－複素環式

化合物、ヒドロキシアルキル－芳香族化合物、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシスルホン酸、ヒドロキシホスホン酸、第3級又は第4級アミノ官能基を含有するポリアルコール又はアルコール。

コハク酸誘導体の塩として、特にアンモニウム塩、その中でも有利に第4級アンモニウム塩、並びに、ナトリウム塩、カリウム塩及びカルシウム塩が挙げられる。

重合可能な印刷インキが一般に光化学的に硬化する場合、コレステリック液晶混合物は、記載された混合物の他に、有利に光開始剤が添加される。光開始剤として、全ての市販製品、例えば塗料混合物に対して記載された化合物が適している。

液晶性印刷ペーストと分散助剤添加剤との混合のため及び引き続く印刷のために、一般にペースト状の液晶材料にまず添加剤を添加し、次いで光開始剤を添加することが行われる。光開始剤の添加は、有利に液晶材料を軽度に加熱することにより均質に混入される有機溶剤中の光開始剤の約２０％の溶液の形で行われる。しかしながら、この添加剤又は所望の場合に添加剤組合物及び光開始剤は、同時に混入することもできる。光開始剤のＵＶ線感受性の場合には黄色光のもとで加工するのが好ましい。可変のインク塗布装置を備えたオフセット印刷機の場合、印刷のできる限り厚い塗膜厚が調節される。印刷工程の間及び直後に、酸素感

受性の液晶化合物の場合には不活性ガスで洗浄し、物質によって０．０１～１０分の間にある滞留時間の後に、光線照射により架橋される。相応する波長の光線を用いた硬化は、照射の強度に応じて数秒～数分間行われる。その後、液晶性塗膜は乾燥させられ、所望の光学特性を示した。

角度に依存する色彩の変化は、特に液晶塗膜が黒色の基材上に、例えば選択的に吸収しない支持体上に適用される場合に特に印象深い。優れたバリエーションは、選択的に吸収する支持体を用いて、もしくはカーボン又は着色顔料を液晶材料に混入することで達成することができる。

液晶印刷のための適用分野は特に装飾的分野、及び偽造に対して保護すべき紙幣及びそれに類似する書類のマーキングの分野にある。これは全ての種類の印刷を包含し、その際、支持体、例えば紙、厚紙、皮革、シート、透明シート、紡織繊維、プラスチック、ガラス、セラミック及び金属の印刷が可能である。この場合、多様な印刷技術、例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、バレン印刷、ヒートシール印刷及び他の転写印刷法が利用される。キャスティングスロットを用いた塗布も可能であり、それにより均質で薄い層を得ることができる。チャンバーコーターを備えた網目スクリーンローラー（改良された塗装装置

）又は慣用の塗装装置も、この印刷のために使用することができる。この支持体は黒色、有彩色又は白色に着色されるか顔料添加されていてもよく、及び型彫りされているか予め印刷された各種の模様を有することもできる。この液晶被覆は常に印刷された対象物に、観測角に依存する優れた色調、つまり観測角と共に変化する色調を付与し、この色調の強度は支持体の光の吸収能に依存する。

本発明による方法の優れた実施態様は、オフセット印刷による顔料の製造にある。この印刷技術により、コレステリック液晶印刷ペーストは同一寸法の点として支持体上に、例えばシート又は板上に塗布され、硬化させることができる。生じた顔料粒子は、ほぼ同じ形状及びサイズを有しており、この形状及びサイズは印刷パラメータの変更により極めて正確に調節できる。付着を減少させる薬剤で支持体を適当に前処理する場合、顔料を支持体から容易に分離でき、通常のように着色顔料としてさらに使用できる。この顔料はその狭い粒度分布により著しく良好に塗料系中に混入でき、ドイツ国特許出願公開（ＤＥ－Ａ）第４２４０７４３号明細書に記載された顔料とは反対に、粗面性のない塗料表面及び高い表面品質が得られる。

本発明による混合物は支持体上に水性分散液の形で塗布するのが特に有利である。この種の分散液は、液晶性化合物及びキラル化合物の他に、常用の結合剤及

び所望の場合にはさらに助剤、例えば光保護剤及び保存剤、顔料及び可溶性染料

液晶印刷のための適用分野は特に装飾的分野、及び偽造に対して保護すべき紙幣及びそれに類似する書類のマーキングの分野にある。これは全ての種類の印刷を包含し、その際、支持体、例えば紙、厚紙、皮革、シート、透明シート、紡織繊維、プラスチック、ガラス、セラミック及び金属の印刷が可能である。この場合、多様な印刷技術、例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、バレン印刷、ヒートシール印刷及び他の転写印刷法が利用される。キャスティングスロットを用いた塗布も可能であり、それにより均質で薄い層を得ることができる。チャンバーコーターを備えた網目スクリーンローラー（改良された塗装装置

）又は慣用の塗装装置も、この印刷のために使用することができる。この支持体は黒色、有彩色又は白色に着色されるか顔料添加されていてもよく、及び型彫りされているか予め印刷された各種の模様を有することもできる。この液晶被覆は常に印刷された対象物に、観測角に依存する優れた色調、つまり観測角と共に変化する色調を付与し、この色調の強度は支持体の光の吸収能に依存する。

本発明による方法の優れた実施態様は、オフセット印刷による顔料の製造にある。この印刷技術により、コレステリック液晶印刷ペーストは同一寸法の点として支持体上に、例えばシート又は板上に塗布され、硬化させることができる。生じた顔料粒子は、ほぼ同じ形状及びサイズを有しており、この形状及びサイズは印刷パラメータの変更により極めて正確に調節できる。付着を減少させる薬剤で支持体を適当に前処理する場合、顔料を支持体から容易に分離でき、通常のように着色顔料としてさらに使用できる。この顔料はその狭い粒度分布により著しく良好に塗料系中に混入でき、ドイツ国特許出願公開（ＤＥ－Ａ）第４２４０７４３号明細書に記載された顔料とは反対に、粗面性のない塗料表面及び高い表面品質が得られる。

本発明による混合物は支持体上に水性分散液の形で塗布するのが特に有利である。この種の分散液は、液晶性化合物及びキラル化合物の他に、常用の結合剤及

び所望の場合にはさらに助剤、例えば光保護剤及び保存剤、顔料及び可溶性染料

を含有する。室内用及び屋外用ペイントとして適した分散液の液晶含有量は、一般に20～95重量％である。

分散剤の添加が特に重要である。この分散剤は、希釈剤、つまり通常は水の蒸発後に、配向と関連する色彩効果を生じる液晶の自発的配向を引き起こすように分散特性に影響を及ぼす。

分散助剤として、有利に、極性基を有する水溶性の高分子有機化合物、例えばポリビニルピロリドン、ビニルプロピオネート又はビニルアセテート及びビニルピロリドンからなるコポリマー、アクリルエステル及びアクリルニトリルからなる部分鹸化されたコポリマー、多様な残留アセテート含有量を有するポリビニルアルコール、セルロースエーテル、ゼラチン又はこれらの材料の混合物が使用される。特に有利な保護コロイドは、35モル％を下回る、特に5～30モル％の残留アセテート含有量を有するポリビニルアルコール及び／又は35重量％を下回る、特に5～35重量％のビニルエステル含有量を有するビニルピロリドン－／ビニルプロピオネート－コポリマーである。

非イオン性乳化剤、並びに特別な場合にイオン性乳化剤も使用することができる。有利な乳化剤は多様なエトキシ化度及び／又はプロポキシル化度（エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド4～50mo

l の付加物）の長鎖アルコール又はフェノールである。上記の保護コロイドとこの種の乳化剤との組合せが、著しく微細な分散液を得るために特に有利である。

他の適当な分散剤は、例えばジヘキシルスルホスクシネート、スルホスクシネート半エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸及びペンタデカンスルホン酸のナトリウム塩、オレイン酸カリウム、ナトリウムラウリルスルフェート、アルキルポリグリコシド、イソオクチルフェノール、イソノニルフェノール、C_{12}～C_{18}脂肪アルコール及び脂肪アルコールアルコキシレートである。

さらに、ポリシロキサンベースの分散助剤も特に適している。

記載された分散助剤は、水中油－エマルションの製造のために適している。しかしながら、油中水－エマルションを基礎とする分散液被覆材料を製造するのも可能である。この種の分散液にとって、特に、欧州特許出願公開（EP－A）第

０６２３６３０号明細書に記載されているような乳化剤及び乳化剤混合物が適している。適当な分散助剤は、さらにソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル及びポリオキシエチレンオレイルエーテルである。

ミニエマルション（Miniemulsion）も基本的に本発明による被覆材料として適している。ミニエマルションは安定なエマルションを形成し、従って特に貯蔵安定性であるという利点を有する。ミニエマルションの製造は、例えば上記の、典型的な液滴の直径がマイクロメーター範囲にあるエマルションを、高圧ホモジナイザーを用いて均質化する。この方法で、＞２００ｎｍの液滴直径を有するエマルションが得られ、この場合数週間にわたり相分離が観察されない。

液晶分散液の製造のために、成分a_1）及び／又はa_2）及びｃ）からなる液晶混合物は、粘度を低下させるために、所望の場合に少量の溶剤、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、プロパノール、ブタノール、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチレンクロリド、キシレン又はトルエン又は水と混合される。このため、ポリマーの結合剤、例えばセルロースアセトブチレートの添加も適している。しかしながら、液晶混合物に水溶液としても添加することができる分散助剤を直接添加するのが有利である。この混合物は、例えば撹拌により強力に均質化される。引き続き水を添加し、再度根本的に均質化される。水の量は所望の用途に依存する。製造された分散液の全量に対して水２０～８０重量％、有利に４０～６０重量％を添加するのが有利である

。この分散液は加工のために、さらに分散助剤が添加されていてもよい水を用いて、所望の粘度及び着色剤濃度まで希釈されていてもよい。

分散液から形成された塗膜の硬化のために、塗料混合物についてと同様に、重合可能な基の種類に応じて、熱的方法又は放射線による方法、例えば光硬化又は電子線硬化も可能である。硬化可能な分散液塗膜についても、塗料混合物で記載

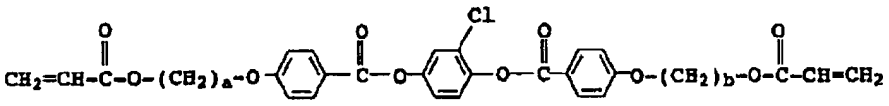
されているような重合開始剤の添加が有利である。

分散液被覆の利点は、その容易な加工性の点にある。この分散液は低い粘度を有し、溶剤不含で製造でき、従って通気装置が必要なく、全ての公知の簡単な塗布技術、例えば刷毛塗り、ローラー塗布、噴霧塗布、印刷、浸漬又はキャスティングスロットにより塗布することができる。この分散液からも同様に、本発明による被覆方法により、自発的配向が生じ、観測角に依存する所望の色彩の印象が生じる。

実施例

例1

構造Ｉａ：



a、b＝2、4又は6

の液晶混合物の製造

ピリジン１００ｍｌ及び2－クロロヒドロキノン１

4．4ｇ（１００ｍｍｏｌ）からなる混合物に、２０℃で徐々に、トルエン１００ｍｌ中の

4－（2－アクリルオキシエトキシ）安息香酸クロリド１８．７８ｇ（６７ｍｍｏｌ）、

4－（2－アクリルオキシブトキシ）安息香酸クロリド１９．９２ｇ（６７ｍｍｏｌ）及び

4－（2－アクリルオキシエトキシ）安息香酸クロリド２０．６５ｇ（６７ｍｍｏｌ）からなる溶液を添加した。引き続き、この反応混合物をなお4時間撹拌しながら６０℃に保持し、その後、水及び塩酸からなる混合物上に注ぎ、通常のように後処理した。

出発化合物中の多様なアルキレンスペーサーにより、9種の可能な異性体からなるランダムな混合物が生じ（収率８９％）、この混合物は個々の化合物よりも

有利な相特性を示した。

相特性：Ｎ９１－９８℃Ｉ

例２

コレステリック液晶混合物Ａの製造

例１で製造された液晶混合物９．５ｇ、１，４：３，６－ジアンヒドロソルビット－２，５－ビス（４′－（６－アクリルオキシヘキソキシ）－安息香酸）エステル０．５ｇ及びジクロロメタン２０ｍｌを混合した。引き続き、この溶剤を真空中で７０℃で除去した。

例３

コレステリック液晶混合物Ｂの製造

例１で製造された液晶混合物９．３ｇ、１，４：３，６－ジアンヒドロソルビット－２，５－ビス（４′－（６－アクリルオキシヘキソキシ）－安息香酸）エステル０．７ｇ及びジクロロメタン２０ｍｌを混合した。引き続き、この溶剤を真空中で７０℃で除去した°

例４

コレステリック液晶混合物Ｃの製造

例１で製造された液晶混合物１０．０ｇ、１，４：３，６－ジアンヒドロソルビット－２，５－ビス（４′－（６－アクリルオキシヘキソキシ）－安息香酸）エステル０．５ｇ及びジクロロメタン２０ｍｌを混合した。引き続き、溶剤を真空中で７０℃で除去した。

例５

コレステリック液晶混合物Ｄの製造

液晶混合物を例３と同様に製造し、キラル成分として１，４：３，６－ジアンヒドロソルビット－２，５－ビス（４′－（２－アクリルオキシエトキシ）安息香酸）エステルを使用した。

例６

コレステリックの吹き付け可能の塗料の製造

コレステリック液晶混合物Ｃ１０．５ｇを、２，４，６－トリメチルベンゾイ

ルジフェニルホスフィンオキシド0．15g、トルエン1g及び酢酸エステル4

gで、均質な溶液が生じるまで希釈した。このコレステリック混合物を、高圧スプレーガン（Fa. proxxon, Gala 500）中に充填し、3バールの圧力でそれぞれ、黒色に塗装された金属表面、ガラス表面又は紙表面に吹き付けた。微細な液滴を、表面が粘着しなくなるまで水銀放電ランプ（80W／cm^2）で5秒間照射した。吹き付け工程は、しばしば、一体的にコレステリック液晶により均質に覆われた表面が生じるまで繰り返した。吹き付けにより生じた、処理された表面上の小板状の成形体の直径は20～50μmであった。

例7

例6と同様に作業するが、その際、熱化学的開始剤0．15gを使用した。この塗料を、黒色に塗装された金属表面上に吹き付け、引き続き熱処理（65℃で120min）により架橋させた。

例8

コレステリックインキの製造

コレステリック液晶混合物D　5gを、黄色光のもとで、2，4，6－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド0．075g、トルエン0．25g及び黒鉛顔料1．5gと一緒に、顔料及び開始剤が均質に分配されるまで撹拌した。こうして製造した混合物を、圧縮カートリッジ中に充填し、万年筆を介して黒色紙上に筆記した。光重合の後にブロンズ赤色か

ら緑色への色彩変化を有する筆記画像が得られた。この混合物は、大きな面積を刷毛又は類似の塗布手段で塗布するための塗料としても使用される。スクリーン印刷法においてもこの混合物を使用することができる。

例9

コレステリック液晶塗料

コレステリック液晶混合物A　2gに、トルエン1．4g、ポリビニルアルコール0．5g及びエタノール1mlを添加し、この混合物を分散させた。曇った低粘度の混合物が得られた。これを、例6と同様のスプレーガンを用いて黒色に

塗装された支持体上に塗布した。溶剤を蒸発除去した後、形成された赤色において反射する液晶性層を光線の照射により硬化させた。硬化した層は溶剤、温度及び光の影響に対して安定であった。

例１０

黒色の顔料添加されたコレステリック液晶塗料

例９に記載された混合物に、黒色顔料０．３ｇを添加し、均質混合した。この混合物を例６と同様に吹き付けにより未被覆の金属支持体上に塗布した。曝気の後に良好に被覆する赤色に反射する層が生じ、この層は光線の照射により硬化された。この硬化した層は溶剤、温度及び光の影響に対して安定であった。

例１１

例９に記載された混合物に、黒色顔料０．３ｇ並びにＵＶ安定剤０．０４ｇを添加し、均質混合した。この混合物を吹き付けにより未被覆の支持体上に塗布した。曝気の後、良好に被覆する赤色に反射する層が生じ、この層は光線の照射により硬化された。硬化した層は溶剤、温度及び光に対して安定であった。

例１２

コレステリック液晶塗料

コレステリック液晶混合物Ｂ　１０ｇに、ブチルアセテート中のＣＡＢ（セルロースアセテートブチレート）の２０％の溶液０．４ｇ及び酢酸ブチル７ｇを添加し、この溶液を均質混合した。軽度に粘性で、透明な溶液が生じた。この混合物を黒色に下塗りされた表面上に数回吹き付け及びその間に曝気することにより塗布した。最後の塗布後の曝気の後に、光化学的に重合させた。このために、被覆した表面をＵＶランプ（OSRAM-Nitraphot，間隔３０ｃｍ、窒素雰囲気）で３０秒間照射した。１６μｍの層厚を有する均質で、良好に均展した固着した塗膜が得られ、この塗膜は、緑色から青色への色彩の変化を有する観測角に依存する色彩の印象を示した。

例１３

コレステリック液晶塗料

コレステリック液晶混合物Ａに、酢酸ブチル中に溶かしたＣＡＢ（セルロース

アセテートブチレート）の

２０％の溶液０．０４ｇ並びに酢酸ブチル１．４ｇを添加し、この溶液を均質混合した。軽度に粘性の透明な溶液が得られた。この混合物を黒色に下塗りされた表面上に数回吹き付け、その間に曝気しすることにより塗布した。最後の塗布後の曝気の後に、光化学的に重合させた。１５μｍの層厚を有し均質で良好に均展し、固着した塗膜が得られ、この塗膜は赤色から緑色への色彩変化を有する観測角に依存する色彩の印象を示した。

例１４

例１３に従って、コレステリック液晶塗料を製造した。硬化させた後、その上に市販のクリアラッカーを塗布し、引き続き硬化させた。こうして得られた被覆は、クリアラッカーなしの被覆に対して、より高い光沢並びに光り及び湿分に対して改善された耐性を示した。

ＥＴＬ、充填剤、コレステリック塗料及びクリアラッカーからなるこのような塗料構造を短期の耐候試験にかけた（ＷＯＭ）。色調の差異及び層間の剥がれは示されなかった。

例１５

例１２からの吹き付け、刷毛塗り及び浸漬可能な塗料２ｇに、黒色顔料０．３ｇを添加し、生じた分散液を均質混合した。黒色の低い粘度の分散液が生じた。この分散液を、白色の下塗りされた表面上に数回吹き

付けその間に曝気することで塗布した。

最後の塗布後の曝気の後に、水銀放電ランプ（８０Ｗ／ｃｍ）を用いて光化学的に重合させた。高い隠蔽力を有する均質で、良好に均展する固着した塗膜が得られ、この塗膜は観測角に依存する色の印象（緑色／青色）を有していた。

例１６

例１３からの塗料２ｇに、助剤ＢＹＫ０５５（製造元：Firma Byk, Wesel）を供給形の０．０１ｇの量で添加した。軽度の粘性の透明な溶液が生じた。この混合物を黒色に下塗りされた表面上に数回吹き付けその間に曝気することにより塗

布した。最後の塗布後の曝気の後に光化学的に重合させた。均質な、良好に均展する固着した、高い表面硬度を有する塗膜が得られ、この塗膜は赤色から緑色に色彩が変化する観測角に依存する色彩の印象を示した。この層厚は１４μｍであった。

例１７

例１３からの塗料２ｇに、助剤ＢＹＫ０５７（製造元：Firma Byk, Wesel）を供給形の０・０１ｇの量で添加した。軽度の粘性の透明な溶液が生じた。この混合物を黒色に下塗りされた表面上に数回吹き付けその間に曝気することにより塗布した。最後の塗布後の曝気の後に光化学的に重合させた。均質な、良好に均展する固着した、高い表面硬度を有する塗膜が得られ

、この塗膜は赤色から緑色に色彩が変化する観測角に依存する色彩の印象を示した。この層厚は１４μｍであった。

例１８

比較例：分散助剤なしの印刷ペースト

ペースト状のコレステリック液晶混合物Ａを水浴で窒素下で４０℃に加熱した。撹拌しながら２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド１．５重量％（液晶材料に対して）を添加し、１０分間均質に混合した。２５℃に冷却した後、可変の塗料塗布装置を有するＦＯＧＲＡ－印刷機で、黒色の領域を有する白色の厚紙印刷支持体上に１．５ｇ／m^2の塗料塗布でオフセットで印刷した。黄色光のもとで作業した。

窒素雰囲気下で５分間の滞留時間の後に、印刷塗膜はＵＶランプ（２００～２３０Ｖ／３００Ｗ　４ＦＺ）で３分間にわたる光線照射により硬化させた。

黒色の下塗り上に可視の弱い緑色から銅色の変化する被覆が得られ、この被覆は粒状構造を示し、機械的に粗かった。光学顕微鏡写真は、この被覆が干渉性でなく、漏れのない黒色の下層上の多数の小さな島状の

液晶（Flüssigkristallinsel）からなることを示

した。

例１９

液晶性ペーストを例１８と同様に窒素下で水浴で4

０℃に加熱した。撹拌しながら、ＰＩＢＳＡ－添加剤０．５重量％（ポリイソブチレンコハク酸無水物）（液晶材料の重量に対して）を２分間撹拌混入し、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド１．５重量％（液晶材料の重量に対して）を添加し、１０分間にわたり撹拌した。黄色光のもとで、可変の塗料塗布装置を備えたＦＯＧＲＡ－印刷機で、黒色の領域を有する白色の厚紙支持体上に、１．５ｇ／m^2の塗料塗布でオフセットで印刷した。ラビング時間：４０秒。

窒素下での３分間の滞留時間の後、印刷塗膜を比較例１と同様にＵＶランプを用いる光線照射により完全に硬化させた。黒色の下地上に明らかに可視の緑色から銅色に変化する塗膜が得られ、この塗膜は例１８で製造した塗膜とほぼ同じ色の強度及び均質性であった。光学顕微鏡写真は、この被覆が例１８の場合よりも著しく干渉性であり、例１８と比較して支持体の僅かな箇所が濡れていないか被覆されていなかった。塗膜の機械的粗面性は減少した。

例２０

例１９と同様に行うが、液晶材料に、液晶材料の重量に対して５重量％のＰＩＢＳＡ－添加剤を添加することだけを相違させた。

光学特性及び均質性がさらに改善された塗膜が生じた。この塗膜は例１９よりも着色力が強く、より均質

であった。

例２１

例１９と同様に行うが、液晶材料に、液晶材料の重量に対して１０重量％のＰＩＢＳＡ－添加剤を添加することだけを相違させた。

均質性がさらに改善された塗膜が生じた。塗膜の光学特性は、例２０よりも僅かに劣った品質であった。この塗膜は、いくらか暗色であり、緑色から銅色への色彩の変化は損なわれた。

例２２

例２０と同様に行うが、平面状の印刷（例１８～２１）の代わりに、網目スクリーン印刷ローラー（５６の網目スクリーン；56er Rater）を用いて不連続の点を印刷することだけを相違させた。

紙上にも透明なプラスチックシートにも、階調の強度を有する網目スクリーンを印刷することができた。顕微鏡による試験は、網目スクリーンの点が１．５μの厚さ及び５μの直径を有することを示した。印刷画像は、前面印刷に匹敵する色彩変化を示した。

例２３

例１９と同様に行うが、液晶材料に、ＰＩＢＳＡ添加剤５重量％、カーボンブラック１重量％及び２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド１．５重量％を同時に添加した。１０分間撹拌した後、黄色光のもとで、ＦＯＧＲＡ印刷機で印刷し

た。

黒色の下地上に極端に輝く緑色から銅色へ変化する塗膜が得られ、この塗膜は均質で、光学的品質において例２０の印刷よりも勝っていた。

例２４

液晶ペースト中へ、室温（２５℃）で、ＰＩＢＳＡ添加剤５重量％を窒素雰囲気下で撹拌混入した。５分間の撹拌混入の後、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド１．５重量％を添加し、さらに１０分間撹拌した。引き続き、このペーストを自動的塗布装置を備えたスクリーン印刷機（スクリーンのメッシュ幅：１インチあたり７０開口）を用いて黒色の模様を備えた白色の厚紙上に印刷した。

塗膜をＵＶランプ（２００～２３０Ｖ／３００Ｗ４ＦＺ）下で５分間硬化させた後、観測角度に依存する色調を有する装飾的な彩色された被覆が得られ、この被覆は、特に黒色の上で明らかに銅色から緑色に変化した。

例２５

観察角依存性の色彩印象を有する水性分散液塗料

コレステリック液晶混合物Ａ４．５ｇ、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド０．２ｇ、セルロースアセトブチレート０．０８ｇ、３３重量％のポリビニルピロリドン水溶液１．５ｇを強力に撹拌することにより３０分間均質混合した。

引き続き、この分散液に水４ｇを添加し、さらに２０分間さらに撹拌することにより均質混合した。水中のコレステリック液晶の水性分散液が得られた。

例２６

例２５で得られた分散液を、刷毛塗りにより黒色に下塗りされた板上に塗布した。曝気後に、垂直方向の観測の際に青色を生じる塗料層が得られ、この塗料層は観測方向を垂直方向から傾けた場合、色調が紫色に変化した。こうして得られた層を、次いで、ＵＶ線を用いた照射により硬化させた。色彩の印象は保持された。

例２７

例２５において得られた分散液を、吹き付けにより黒色に塗装された板上に塗布した。曝気後に、垂直方向の観測の際に青色を生じる塗料層が得られ、この塗料層は観測方向を垂直方向から傾けた場合、色調が紫色に変化した。こうして得られた層を、次いで、ＵＶ線を用いた照射により硬化させた。色彩の印象は保持された。

例２８

溶剤の少ない、水で希釈可能な分散液塗料

コレステリック液晶混合物Ｂ３ｇ、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド０．２ｇ及びセルロースアセテートブチレート０．０８ｇを、ブチルアセテート１．５ｇ中に溶かした。この

溶液に、３３重量％のポリビニルピロリドン水溶液１．５ｇを添加し、強力に撹拌しながら３０分間均質混合した。この分散液に、引き続き水４ｇを添加し、短期間均質混合した。

著しく光拡散する、溶剤の少ない水性分散液が得られた。

例２９

例２８で得られた分散液を、刷毛塗りにより黒色に塗装された板上に塗布した。曝気後に、垂直方向の観察の際に緑色を生じる塗料層が得られ、この塗料層は、観測角を垂直方向から傾けた場合、色調を青色に変えた。こうして得られた層を、次いでＵＶ線で照射することにより硬化させた。色彩の印象は保持された。

例３０

例２８で得られた分散液を、吹き付けにより黒色に塗装された板上に塗布した。曝気後に、垂直方向の観察の際に緑色を生じる塗料層が得られ、この塗料層は、観測角を垂直から傾けた場合、色調を青色に変えた。こうして得られた層を、次いでＵＶ線で照射することにより硬化させた。色彩の印象は保持された。

例３１

例２８で得られた分散液を、刷毛塗りにより木製の基材上に塗布した。曝気後に、垂直方向の観察の際に緑色を生じる塗料層が得られ、この塗料層は、観測角を垂直から傾けた場合、色調を青色に変えた。こうし

て得られた層を、次いでＵＶ線で照射することにより色彩の印象を保持させながら硬化させた。

例３２

油中水－エマルションベースの分散液被覆材料

コレステリック液晶混合物Ａ２ｇ、２，４，５－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド０．１ｇ及びセルロースアセトブチラール０．０４ｇ及びポリオキシエチレンステアリルエーテル０．１ｇを、強力に撹拌しながら均質混合した。引き続き、水１ｍｌを添加し、さらに２時間撹拌した。さらに水１ｍｌを撹拌混合しながら、安定した流動性のペーストが得られ、さらに水１ｍｌを撹拌混合した後、透明なエマルションが得られた。

例３３

例３２と同様に、ポリオキシエチレンステアリルエーテル０．２ｇとの混合物を製造し、それぞれ水１ｍｌを漸次添加した。撹拌後に例３２と類似した特徴を有するエマルションが得られたが、いくらか粘度が高かった。